

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年3月27日 (27.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/024893 A1

(51) 国際特許分類: C04B 38/00, 41/85, B28B 11/04,
B01D 39/20, B01J 35/04, F01N 3/28

(NODA,Naomi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市
瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi
(JP). 鈴木 純一 (SUZUKI,Junichi) [JP/JP]; 〒467-8530
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株
式会社内 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09546

(74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE,Kazuhira); 〒111-
0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タ
ワービル3階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2002年9月18日 (18.09.2002)

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許

(26) 国際公開の言語: 日本語

[統葉有]

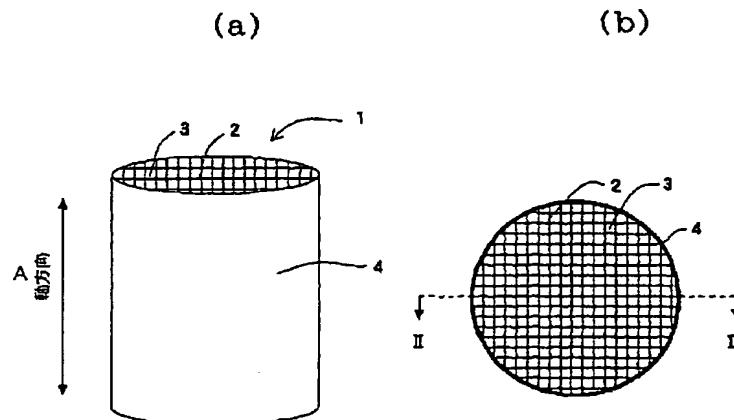
(30) 優先権データ:
特願2001-282718 2001年9月18日 (18.09.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
碍子株式会社 (NGK INSULATORS,LTD.) [JP/JP]; 〒
467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi
(JP).

(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野田 直美

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURAL BODY AND METHOD OF MANUFACTURING THE STRUCTURAL BODY

(54) 発明の名称: ハニカム構造体及びその製造方法



WO 03/024893 A1

(57) Abstract: A honeycomb structural body (1) and a method of manufacturing the structural body, the structural body partitioned by porous partition walls (2) and having a large number of through-holes passing therethrough in X-axis direction, characterized in that a total fine hole volume (D) cc/g at the end parts of the partition walls (2) is smaller than that at the other parts thereof, and the relation between the total fine hole volume (D) cc/g at the end parts of the partition walls, partition wall thicknesses (B) μ m at the other parts thereof, and a cell pitch (C) mm is the total fine hole volume (D) \leq the partition wall thickness (B) \times 0.004 and the total fine hole volume (D) \leq (1/cell pitch (C)) \times 0.18, whereby, in the honeycomb structural bodies (1) having various cell structures, the end parts thereof can be reinforced, and an excellent and practicable erosion resistance can be provided.

[統葉有]



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特
許(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約:

多孔質の隔壁2により仕切られたX軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体1である。隔壁2の端部における全細孔容積(D) cc/gが、前記隔壁2のその他の部分における全細孔容積よりも小さく、かつ、隔壁端部における全細孔容積(D) cc/gと隔壁のその他の部分における隔壁厚さ(B) μm及びセルピッチ(C) mmとの関係が、全細孔容積(D) ≤隔壁厚さ(B) × 0.004であって、かつ、全細孔容積(D) ≤(1/セルピッチ(C)) × 0.18であることを特徴とするハニカム構造体及びその製造方法である。種々のセル構造を有するハニカム構造体1の各々において、端部が強化され、良好で実用的な耐エロージョン性を示すハニカム構造体1を提供する。

明細書

ハニカム構造体及びその製造方法

技術分野

本発明は、ハニカム構造体に関し、特に、耐エロージョン性に特に優れ、自動車エンジンの排ガス浄化装置等に特に適したハニカム構造体及びその製造方法に関する。

背景技術

ハニカム構造体は、フィルター、触媒担体などに広く用いられており、特に自動車エンジン等の内燃機関の排ガス浄化装置における触媒担体、ディーゼルエンジンの排ガス浄化用フィルター等として多く用いられている。

ハニカム構造体が自動車などの排ガス浄化装置の触媒担体などに用いられる場合、環境問題への配慮から、排ガス規制が年々強化される傾向にあり、これに対応すべく排ガス浄化触媒には浄化性能の向上が求められている。他方、エンジン開発の面からは、低燃費、高出力化の指向が顕著に示されており、このような状況に対応すべく、排ガス浄化触媒には圧力損失の低減も求められている。

そこで、こうした問題を解決するために、ハニカム構造体は、その隔壁や外周壁の厚さをいっそう薄くすることで、通気性を高めて圧力損失を低減しつつ、しかも排ガス浄化触媒を軽量化して熱容量を低減し、暖機時の浄化性能を向上させる動きが強まっている。、

この様な薄肉化のために、ハニカム構造体の隔壁や外周壁の強度は低下し、特にエンジンから排出される高圧の排ガスに曝される開口端面、即ち、隔壁の端部の摩耗（以下エロージョンという）が激しいという問題点があった。

かかる問題を解決する手段としては、例えば特開2000-51710公報に、隔壁端部に強化部を設けたハニカム構造体及びその製造方法が開示されている。該公報には、厚肉化、緻密化、強化材料によるコーティング、置換等により強度が向上したハニカム構造体が開示されている。さらに、ハニカム構造体の端部をハニカム構造体の開口端面に釉薬、水ガラス等のガラス成分を塗布・焼成する

方法、同様にハニカム構造体を形成する原料、例えばコーチェライトのうちの特定成分を塗布・焼成する方法等による端面近傍の隔壁の厚肉化及び緻密化が検討されている。

しかし、上記公報には、上記のような端面の強化を行うことによって、端面に圧力を加えた場合の端面強度が改良されることは示されているが、耐エロージョン性がどの程度改良されたかは示されていない。また、隔壁の基本壁厚と補強部の壁厚との関係は大まかに示されているが、ハニカム構造体のセル構造、例えばセル密度やセルの相当直径、全細孔容積等と実際の耐エロージョン性の関係は検討されておらず、適用するハニカム構造体のセル構造によってはその効果が十分に発現されない、又は圧力損失や熱容量の増大を招くという問題があった。

発明の開示

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は種々のセル構造を有するハニカム構造体の各々において、良好で実用的な耐エロージョン性を示すハニカム構造体及びその製造方法を提供することにある。

本発明者らがエロージョン現象について詳細に観察し検討した結果、エロージョン現象は、排ガスが触媒端面にあたる圧力のみで生じるのではなく、排ガス中にエンジンや排気管から発生する異物が混入し、その異物が触媒担体の端面に衝突して生じる場合が多いことを見出すとともに、この様なエロージョン現象と隔壁厚さ、セル密度、セルの相当直径、全細孔容積、強化材の量、種類との関係を見出し本発明に到達した。

即ち本発明の第1の側面は、多孔質の隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、前記隔壁の端部における全細孔容積 (D) cm^3/g が、前記隔壁のその他の部分における全細孔容積よりも小さく、かつ、前記隔壁端部における全細孔容積 (D) cm^3/g と、前記隔壁のその他の部分における隔壁厚さ (B) μm 及びセルピッチ (C) mm との関係が、全細孔容積 (D) \leq 隔壁厚さ (B) $\times 0.004$ であって、かつ、全細孔容積 (D) $\leq (1/\text{セルピッチ (C)}) \times 0.18$ であることを特徴とするハニカム構造体を提供するものである。

本発明の第2の側面は、多孔質の隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、前記隔壁の端部が強化材により強化されており、かつ前記強化材の質量が、強化部における強化前のハニカム構造体100質量部に対して5~25質量部含まれていることを特徴とするハニカム構造体を提供するものである。

本発明の第3の側面は、多孔質の隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、前記隔壁の端部におけるリン(P)及び/又はジルコニウム(Zr)の含有率が前記隔壁のその他の部分における前記含有率よりも大きいことを特徴とするハニカム構造体を提供するものである。

本発明において、隔壁の端部におけるリン(P)、ジルコニウム(Zr)、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)及びチタン(Ti)の中から選ばれた1種又は2種以上の元素の含有率が前記隔壁のその他の部分における前記含有率よりも大きいことが好ましく、前記隔壁の端部における隔壁厚さと前記隔壁のその他の部分における隔壁厚さの差(ΔB) μm と、前記隔壁のその他の部分における流通孔の孔相当直径(F) μm との関係が、 $\Delta B \leq$ 流通孔の孔相当直径(F) $\times 0.13$ であることが好ましい。

また、隔壁の端部が隔壁最先端から30mm以内の部分であることが好ましく、隔壁端部の軸方向長さ(G)mmと前記隔壁のその他の部分における隔壁厚さ(B) μm 及びセルピッチ(C)mmとの関係が隔壁端部の軸方向長さ(G) $\geq (1/\text{隔壁厚さ}(B)) \times 50$ であって、かつ、隔壁端部の軸方向長さ(G) \geq セルピッチ(C) $\times 1.0$ であることが好ましい。さらに、隔壁の端部における熱膨張係数が $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、隔壁の端部における熱膨張係数の、隔壁のその他の部分における熱膨張係数に対する比が8以下であることが好ましい。また、上記発明のハニカム構造体が、コーチェライト、アルミナ、チタニア、アルミニウムチタネート、ゼオライト、ジルコニア、燐酸ジルコニル、炭化珪素及び窒化珪素からなる群から選ばれる1又は2以上の材料からなることが好ましく、単位断面積(1cm²)当たりの流通孔の数(H)が、187以下であることが好ましい。

本発明はさらに、多孔質の隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通

孔を有し、前記隔壁の端部が強化されてなるハニカム構造体の製造方法であって、ハニカム構造体の隔壁端部にリン酸、重リン酸アルミニウム、ジルコニアゾル、シリカゾル、シリカとアルカリ金属の複合酸化物、アルミナゾル及びチタニアゾルの中から選ばれた1種又は2種以上の強化材原料を付着させた後、焼成する工程を含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法を提供するものである。

本発明はまた、上記ハニカム構造体の製造方法であって、リン酸、ジルコニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、コーチェライトセルペン、タルク、アルミナ及びカオリンの中から選ばれた1種又は2種以上の強化材原料を付着させた後、焼成する工程を含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法を提供するものである。

上記方法において、ハニカム構造体を成形する工程とハニカム構造体を焼成する工程との間に強化材原料を付着させる工程を含むことも好ましいが、さらに、ハニカム構造体を成形する工程の後、第1の焼成を行い、その後強化材原料を前記ハニカム構造体に付着させる工程を行い、その後第2の焼成を行うことも好ましい。

図面の簡単な説明

図1 (a) は、本発明のハニカム構造体の一形態を示す模式的な斜視図であり、図1 (b) は、本発明のハニカム構造体の一形態を示す模式的な平面図である。

図2 (a) は、図1 (b) のI—I—I—I断面の模式的な図であり、図2 (b) は、図2 (a) におけるI—I (b) 部分の模式的拡大図である。

図3は、本発明のハニカム構造体の一形態における断面の模式的拡大図である。

図4は、本発明の一形態を示し、図2 (b) に対応する隔壁部分の模式的拡大図である。

図5は、エロージョン試験におけるエンジン回転数の条件を示す図である。

図6は、エロージョン量の測定方法を模式的に示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を好適な実施の形態に基づいて説明するが本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。

図1 (a)、(b) 及び図2 (a)、(b) は本発明に係るハニカム構造体の一実施形態を示す模式図である。図1 (a) 及び (b) に示す本発明のハニカム構造体1は多孔質の隔壁2により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔3を有する。なお、図1 (a)、(b) において、符号4は外周壁を示す。

本発明の第1の側面の重要な特徴は、図2 (a)、(b) に示す、隔壁2の端部21における全細孔容積 (D) cc/g が、隔壁2のその他の部分（以後基本隔壁部という）23における全細孔容積よりも小さく、かつ、隔壁端部21における全細孔容積 (D) cc/g と基本隔壁部23における隔壁厚さ (B) μm との関係が $(D) \leq (B) \times 0.004$ 、好ましくは $(D) \leq (B) \times 0.003$ 、さらに好ましくは $(D) \leq (B) \times 0.0025$ であって、かつ、隔壁端部21における全細孔容積 (D) cc/g と基本隔壁部23におけるセルピッチ (C) mm との関係が、 $(D) \leq (1/(C)) \times 0.18$ 、好ましくは $(D) \leq (1/(C)) \times 0.15$ 、さらに好ましくは $(D) \leq (1/(C)) \times 0.11$ である。

本発明において、全細孔容積 (D) とは、多孔質であるハニカム構造体中における当該部分の単位質量当たりの細孔容積の合計であり、実施例において詳述する水銀圧入法により求めた cc/g で表される値である。隔壁厚さ (B) は、基本隔壁部23における平均の厚さであって、 μm で表される。隔壁端部21は、図2 (a)、(b) に示すように隔壁2の先端部分及びその近傍であって、強化すべき部分を意味し、好ましくは隔壁の先端部分21aから、軸方向へ1mm以上30mm以内、さらに好ましくは3mm以上15mm以内、最も好ましくは5mm以上10mm以内の部分である。この範囲が小さすぎると十分な補強効果が得られず、また大きすぎると熱容量が増大し好ましくない。基本隔壁部23とは、上記隔壁端部以外の部分であって、強化されていない隔壁部分を意味する。また、セルピッチとは図3において α で示されるようにハニカム構造体1の断面における1個当たりの流通孔3の長さを意味する。

一般に隔壁厚さが薄くなると強度が低下し、全細孔容積が小さくなると強度が向上するが、実用的な耐エロージョン性を得るという観点からは、隔壁端部21における全細孔容積を決定するにあたって、隔壁厚さだけではなくセルピッチも考慮する必要があり、隔壁端部21における全細孔容積が上記の様な関係を満たすことにより、実用的な耐エロージョン性が得られる。即ちセルピッチが大きくなるに従って、上記式の割合で隔壁端部21における全細孔容積を小さくすることにより実用的な耐エロージョン性が得られる。また、全細孔容積の絶対値としては、全細孔容積が小さすぎると触媒の付着性が低下し好ましくなく、大きすぎると十分な補強効果が得られない。好ましい全細孔容積の範囲は、0.01～0.2cc/g、さらに好ましくは0.1～0.18cc/g、最も好ましくは0.15～0.17cc/gである。

本発明の第2の側面における重要な特徴は、ハニカム構造体の隔壁端部21が強化材により強化されており、かつ強化材が、強化部、即ち隔壁端部23における強化前のハニカム構造体100質量部に対して5～25質量部、さらに好ましくは、10～20質量部含まれていることである。強化材の質量がこの範囲にあることにより、圧力損失や熱容量の増大を抑えつつ実用的な耐エロージョン性を示すハニカム構造体とすることができます。強化材の質量が大きすぎると熱容量が増大しすぎると好ましくなく、強化材の質量が小さすぎると補強効果が不足し好ましくない。また、強化前のハニカム構造体全体の質量に対する強化材の質量も上記と同様の理由により、大きすぎても小さすぎても好ましくない。強化前のハニカム構造体全体の質量を100質量部とした場合の好ましい強化材の範囲は、0.5～10質量部である。

本発明の第3の側面における重要な特徴は、ハニカム構造体の隔壁端部におけるリン及び/又はジルコニウムの含有率が隔壁の他の部分におけるこれらの含有率よりも大きいことである。隔壁端部21におけるリン単独、又はジルコニウム単独、又はリンとジルコニウムの両方の含有量が基本隔壁部23における各々の含有量よりも多いことで隔壁端部21における耐エロージョン性が向上する。この様に、隔壁端部21におけるリン及び/又はジルコニウム含有量を増加させるためには、例えば強化材としてリン酸、重リン酸アルミニウム、ジルコニアゾル

等のリン及び／又はジルコニアを含む成分を用いて端部を強化することが好適である。また、リン、ジルコニウムに加えて、ケイ素 (Si) 、アルミニウム (Al) 及びチタン (Ti) の中から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素の含有率が基本隔壁部 23 における含有率よりも大きいことも耐エロージョン性を改良する観点から好ましい。隔壁端部において、強化材として、例えばシリカゾル、アルミニナゾル及びチタニアゾル等の上記元素を含む材料を用いて端部を強化することにより、上記元素の含有率を大きくすることができる。

本発明において、隔壁端部 21 を強化することにより、図 4 に示すように、強化された隔壁端部 21 の隔壁厚さが厚くなる場合があるが、強化された隔壁端部 21 における隔壁の厚さと、基本隔壁部 23 における隔壁厚さ、即ち強化されていない隔壁の厚さとの差 (ΔB) μm 、即ち 1 つの隔壁当たりの強化により増加した厚さと、基本隔壁部 23 における流通孔の孔相当直径 (F) μm との関係が、 $\Delta B \leq (F) \times 0.13$ であることが好ましく、 $\Delta B \leq (F) \times 0.07$ であることがさらに好ましい。ここで、孔相当直径とは、流通孔 3 の断面積 (p) を、その流通孔を囲む隔壁 2 の内周長さ (q) の $1/4$ で割ったものであり、 $(F) = (p \times 4) / (q)$ で表される。隔壁の強化厚さ (ΔB) と基本隔壁部 23 における孔相当直径との関係が上述のような関係を満たすことにより、即ち孔相当直径が小さくなるに従い、隔壁の強化厚さを、上記関係式を満たすような一定の割合で薄くすることにより、圧力損失の増加を許容範囲に抑えることができる。

また、強化前の隔壁厚さに対して著しく厚い強化厚さは、圧力損失の増大のみならず、強化部と非強化部との境界での破損を誘発するので、 $\Delta B \leq (B) \times 0.4$ とすることが好ましく、 $\Delta B \leq (B) \times 0.2$ とすることがさらに好ましい。

本発明において、隔壁端部の軸方向長さ (G) mm 、即ち強化される範囲は、上述のように好ましくは隔壁の先端部分 21a から、軸方向へ $1 mm$ 以上 $30 mm$ 以内、さらに好ましくは $3 mm$ 以上 $15 mm$ 以内、最も好ましくは $5 mm$ 以上 $10 mm$ 以内の部分であるが、隔壁厚さ (B) μm 及びセルピッチ (C) mm との関係において、隔壁端部の軸方向長さ (G) $\geq (1 / \text{隔壁厚さ (B)}) \times 50$

であって、かつ、隔壁端部の軸方向長さ (G) \geq セルピッチ (C) $\times 1.0$ 、であることが好ましい。さらに、隔壁端部の軸方向長さ (G) $\geq (1/(B)) \times 1.50$ であることが好ましく、(G) $\geq (C) \times 3.5$ であることが好ましい。即ち、隔壁厚さが薄くなるに従い、強化されている隔壁端部の長さがこれに対応した一定の割合で長くなることが好ましく、セルピッチが大きくなるに従い、強化されている隔壁端部の長さがこれに対応した一定の割合で長くなることが好ましい。

また、隔壁端部 21 の中でも、異物が直接衝突する確率が高い隔壁の先端部分 21a が確実に強化されていることが非常に重要である。従って、図 4 に示すように、隔壁の先端部分 21a の上面にも強化材を施与することなどにより、強化することが好ましい。

本発明のハニカム構造体は、隔壁端部 21 が強化材により強化されているものであるが、強化材により隔壁端部 21 を強化することにより隔壁端部 21 の熱膨張係数が変化する場合が多い。ハニカム構造体 1 の隔壁端部 21 における熱膨張係数が大きすぎると特に自動車などの排ガス処理用にハニカム構造体を用いる場合に熱応力による割れの問題が起りやすいために好ましくない。本発明のハニカム構造体の隔壁端部 21 における好ましい熱膨張係数は、 $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、最も好ましくは $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。また、隔壁端部 21 における熱膨張係数と基本隔壁部 23 における熱膨張係数が違すぎる場合、境界部分で熱応力による割れが発生しやすく好ましくない。隔壁端部 21 における熱膨張係数の、基本隔壁部 23 における熱膨張係数に対する比率は、好ましくは 8 以下、さらに好ましくは 4 以下、最も好ましくは 3 以下である。

本発明のハニカム構造体は、例えば、コーチェライト、アルミナ、チタニア、アルミニウムチタネート、ゼオライト、ジルコニア、磷酸ジルコニル、炭化珪素及び窒化珪素からなる群から選ばれる 1 又は 2 以上の材料から形成されてなるものを挙げることができる。中でも、例えば、材料強度の低いコーチェライト等に適用して、本発明の高い効果が得られる。

本発明において、ハニカム構造体の単位断面積当たりの流通孔の数 (H) 、即

ちセル密度は、低すぎると強度が低下するとともに排ガス等の被処理流体との接觸面積が減少し好ましくない。また、高すぎると圧力損失が増大し好ましくない。好ましいセル密度の範囲は0.9～233セル/cm² (6～1500セル/平方インチ) である。本発明は、特にセル密度が低くエロージョンが起こりやすいハニカム構造体に好適に適用することができ、特に187セル/cm² (1200セル/平方インチ) 以下のハニカム構造体に適用することが好ましい。

また、本発明のハニカム構造体の断面形状としては、設置する排気系の内形状に適した所定形状に形成されたものでよく、例えば、円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形又は左右非対称な異形形状を挙げることができる。中でも、円、楕円、長円が好ましい。

また、本発明に用いられるセルの断面の形状としては特に制限はないが、例えば、円形、コルゲート型形状、3角形以上の多角形状、例えば正方形、長方形、及び六角形、とすることを挙げることができ、中でも、三角形、四角形又は六角形のうちのいずれかであることが好ましい。

本発明において、基本隔壁部23における隔壁厚さ、即ち強化されていない隔壁部分における隔壁厚さは、厚すぎると圧力損失や熱容量の増大を招き、また薄すぎると強度が低くなりすぎ好ましくない。好ましい範囲は、20～200μmである。本発明は、特に隔壁厚さが薄い場合に顕著な効果が得られるため、本発明における基本隔壁部23の隔壁厚さは特に20～120μmであることが好ましい。70μm以下では、さらに高い効果が得られる。

次に、本発明のハニカム構造体の製造方法について説明する。

例えばコーチェライトを材質とするハニカム構造体は、例えば、タルク、カオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカの中から、化学組成がSiO₂ 42～56質量%、Al₂O₃ 30～45質量%、MgO 12～16質量%の範囲に入るように所定の割合に調合されたコーチェライト化原料に、造孔剤としてグラファイトを15～25質量%、及びPET、PMMA、架橋ポリスチレン、フェノール樹脂等の合成樹脂を5～15質量%添加し、メチルセルロース類、界面活性剤を所定量添加後、水を適宜加えて混練し坏土とする。次いで、この坏土を真空脱気後、ハニカム構造に押出成形し、誘電乾燥もしくはマ

イクロ波乾燥、熱風乾燥法により乾燥した後、最高温度を1400～1435℃の間で第1の焼成を行うという一連の工程により、通常のハニカム構造体を製造することができる。

次に、上記の方法により製造されたハニカム構造体の端部を、強化材原料を含む液体に所定深さ浸漬し強化材原料を付着させた後、これを引き上げ、例えば600℃で約1時間、第2の焼成をすることにより端部を強化することができる。本発明において、P、Zr、Si、Al、Tiを含むものを強化材原料として用いることが好ましく、コーチェライトセルペン、タルク、アルミナ、カオリンの他、リン酸、重リン酸アルミニウム、ジルコニアゾル、シリカゾル、シリカとアルカリ金属の複合酸化物、アルミナゾル、チタニアゾルが好適に用いられる。特に、リン酸、重リン酸アルミニウム、ジルコニアゾル、シリカゾル、シリカとアルカリ金属の複合酸化物、アルミナゾル、チタニアゾルは粒子径が小さく、適当な粘性を有し、好適に用いられる。これらは、単独で用いてもよく又は複数の強化材原料を組み合わせてもよい。複数の強化材原料を組み合わせる場合、シリカゾル+コーチェライトセルペンなども好適な組み合わせである。また、複数の強化材原料を組み合わせる場合には、これらを混合して用いてもよく、別々に順を追って付着させてもよい。例えば、補強する部位に、先ずシリカゾルを付着させた後に、シリカゾル+コーチェライトセルペンを付着させることも、好適な実施態様のひとつである。この場合、一種類目の付着の後に一旦焼成工程を挿んで、引き続き二種類目の強化材料を付着させてもよく、また、一種類目と二種類目の強化材料付着工程の間は乾燥のみとしてもよいが、最終的には、焼成して強化材をハニカム構造体に固着させることが好ましい。

このようなハニカム構造体の強化工程は、上述のように第1の焼成により通常のハニカム構造体を製造した後に行なうことができ、この場合には強化工程におけるハニカム構造体の取り扱いが容易である。また、ハニカム構造体を成形した後、焼成前に上述のように強化材原料を含む液体に浸漬し強化材原料を付着させた後、これを引き上げ焼成することにより端部を強化することもできる。この場合、焼成工程が一度ですむというメリットがある。

ハニカム構造体成形後、焼成前に強化材を含む液を付着させる場合において、

ハニカム構造体の成形時に水溶性成形助剤を用いた場合には付着させる液は非水溶性、逆に、ハニカム構造体の成形時に非水溶性成形助剤を用いた場合には付着させる液は水溶性とすることにより、付着作業時に成形体の変形が防止できて好ましい。付着させる液は、強化材或いは強化材を構成する成分を含む各種液体、例えば水溶液等を用いてもよく、強化材が粉末状の場合には、溶媒等の液状物質と混合して得た懸濁液（スラリー）を用いてもよい。さらに、強化材成分を含むゾル等を用いると、付着に適当な粘性が得られ、粒径が小さいために気孔内への浸透性、表面への密着性が高い、200～800℃の比較的低温で焼成が可能である等の利点があり好ましい。強化材を含む液の粘性は、2～20000cpsであることが好ましく、5～200cpsであることが更に好ましい。2cps以下では付着量が少なくなり、補強効果が不足したり付着作業繰り返し回数が増えるといった不都合が生じる。逆に、20000cpsを超えると付着作業時に目詰まりが発生しやすくなる。また、強化材が粉末状の場合には、その平均粒子径を20μm以下とすると、ハニカム構造体への良好な付着性が得られるので好ましい。更に、5μm以下とすると、強化材粉末の気孔内への浸透性も高まるので、好ましい。

強化材の焼成を単独で行う、即ち第一の焼成によりハニカム構造体を製造した後に強化材原料を付着させ第二の焼成を行う場合には、その温度は、ハニカム構造体の焼成温度以下であることが好ましい。第二の焼成温度が高すぎると焼成設備が大掛かりになる、エネルギー消費が大きい、といったコスト上の問題の他、焼成工程中でハニカム構造体が溶損したり破損したりする恐れも生じ、焼成温度が低すぎると十分な強化が図れない。好ましい第二の焼成温度は200～900℃である。

（実施例及び比較例）

次に、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。なお、以下の実施例において、特に断りのない限り、配合比における%は質量%を意味する。

ハニカム構造体の製造

タルク、カオリン、水酸化アルミニウムの原料粉末を、それぞれ所定量秤量し

た後これらの合計 100 %に対して、ヒドロキシプロピルメチルセルロース 8 % とラウリン酸カリ石鹼 0.5 %、ポリエーテル 2 %、水 28 %をミキサーで混合し、連続成形機に投入しハニカム構造体を成形した。これを所定寸法に切断し、最高温度 1430 °C で 4 時間保持し焼成することにより、隔壁厚さが 51 μm (2 mm)、セル密度が 139.5 セル / cm² (900 セル / 平方インチ) のハニカム構造体 A を得た。同様にして、隔壁厚さが 102 μm (4 mm)、セル密度が 93 セル / cm² (600 セル / 平方インチ) のハニカム構造体 B 及び隔壁厚さが 102 μm、セル密度が 54.3 セル / cm² (350 セル / 平方インチ) のハニカム構造体 C を得た。

(実施例 1 ~ 6)

ハニカム構造体 A の片端面をシリカゾルに所定深さ浸漬させ、次に、浸漬した側の端面を下向きに保ち、セル内に残留する余剰液を他端面側から圧縮エアーで吹き払った。上記操作により強化量が所定量に達しない場合は、所定量に達するまで上記操作を繰り返し行った。上記操作により強化材原料が付着したハニカム構造体を 600 °C で 1 時間焼成することにより、隔壁端部が表 1 に示す所定の全細孔容積 (D)、強化厚さ (△B) (隔壁の両側分)、強化質量、端部長さ (G)、熱膨張係数であるハニカム構造体を得た。なお、全細孔容積、強化厚さ、強化質量の調整は、浸漬回数、シリカゾルの粘度、粒径を変えることにより行った。また、熱膨張係数は、ハニカム構造体の隔壁端部から軸に対して垂直な方向に試料を切り出し、40 °C ~ 800 °Cまでの温度範囲で熱膨張計 (リガク製高精度二試料熱分析装置) により測定した。

(全細孔容積の測定)

全細孔容積は、ポロシメーター (マイクロメリティクス社製、オートポア 9220 型装置) を用い、以下の手順で測定した。

測定手順

- (1) ハニカム構造体から 0.1 g 以上の試料を切り出した。
- (2) 試料を 150 °C で 2 時間乾燥後、容器に入れ装置にセットした。
- (3) 容器内に 68.6 MPa (700 kgf / cm²) の圧力を加えて水銀を注入し、試料に吸収された水銀容積を求めこれより全細孔容積を算出した。

(耐エロージョン性の評価)

実施例1～6で得られたハニカム構造体、及び比較例1として端部を強化していないハニカム構造体Aそのものを、直列4気筒、排気量1.8リットルのガソリンエンジンの排気ポートに、ハニカム構造体が把持、収容された金属キャンを接続した。即ち、サンプルをエンジンの直近に配置した。次に図5に示される条件でエンジンを運転し、回転数が6000 rpmとなったところで砥粒（炭化珪素、平均粒径50 μm）を0.1グラム投入した。さらに図5に示される条件でエンジンの運転を続け130秒を1サイクルとして、2サイクルに1回砥粒を投入しこれを連続的に繰り返した。合計の砥粒投入量を約2g～16g程度まで変えて数回の試験を行い、その結果から砥粒投入量が10gのときのハニカム構造体のエロージョン量（風蝕体積）を算出した。

エロージョン量は、図6に示すように、ハニカム構造体1のエロージョン量を測定する側の加工端面にゴムシートを巻きつけ、その中に直径1.5mmのセラミック製ビーズ70を約3mmの高さで敷き詰めた後回収してビーズ体積を測定し、エロージョン試験後のビーズ体積と試験前のビーズ体積との差を取ることにより測定し、これを3回行った平均をエロージョン量とした。

結果を表1に示す。上述のように、シリカゾルは、適度な粘性及び粒子径を有するとともに粘度及び粒子径を調整でき、これを用いることにより端部の適切な強化をすることができた。比較例1に比べて実施例1～6のサンプルはエロージョン量が少なく良好な耐エロージョン性を示した。また、実施例4の端部における全細孔容積は、本発明の第1の側面の範囲から外れるものであり、強化質量の点でも本発明の第2の側面の範囲から外れるものであって、本発明の第1及び第2の側面の範囲に入る実施例1～3、実施例5及び6に対しては比較例として位置づけられる物であるが、これらを比較すると、実施例1～3、実施例5及び6は、実施例4に比較して良好な耐エロージョン性を示した。なお、以下に示す表1～5において、強化質量は、強化部における強化前のハニカム構造体100質量部に対する質量部で示している。

(表1)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
ハニカム構造体の基本特性							
隔壁厚さ(B)、 μm	51	51	51	51	51	51	51
セル密度、セル数/ cm^2	139.5	139.5	139.5	139.5	139.5	139.5	139.5
セルピッチ(C)、mm	0.847	0.847	0.847	0.847	0.847	0.847	0.847
孔相当直径(F)、 μm	796	796	796	796	796	796	796
基本部分の全細孔容積、 cc/g	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
熱膨張係数 $\times 10^6$ 、 $1/{^\circ}\text{C}$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
端部の特性							
強化材原料	シリカゾル	シリカゾル	シリカゾル	シリカゾル	シリカゾル	シリカゾル	-
全細孔容積(D)、 cc/g	0.10	0.14	0.17	0.22	0.14	0.20	0.24
(B) $\times 0.004$	0.204	0.204	0.204	0.204	0.204	0.204	0.204
(1/(C)) $\times 0.18$	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213
強化厚さ(ΔB)、 μm	10	10	10	2	60	3	-
(F) $\times 0.13$	103	103	103	103	103	103	103
強化質量、質量部							
補強材成分	Si	Si	Si	Si	Si	Si	-
端部長さ(G)、mm	5	5	5	5	5	5	-
熱膨張係数 $\times 10^6$ 、 $1/{^\circ}\text{C}$	1.7	1.4	1.1	0.8	2.2	0.9	0.5
エロージョン量、 cm^3	0.4	0.7	1.2	4.3	0.8	3.1	5.2

ハニカム構造体Aを使用

(実施例 7)

強化材原料として、重リン酸アルミニウムを用い、実施例 1 と同様の方法で端部を強化して、表 2 に示す特性のハニカム構造体を得た。

(実施例 8) 強化材原料として、ジルコニウム含有水溶液を用い、実施例 1 と同様の方法で端部を強化して、表 2 に示す特性のハニカム構造体を得た。

(実施例 9) 強化材原料としてクロム含有水溶液を用い、実施例 1 と同様の方法で端部を強化して、表 2 に示す特性のハニカム構造体を得た。

(実施例 10) 強化する端部長さ、即ち強化材原料に浸漬する深さを 0.5 mm として、実施例 1 と同様の方法で端部を強化して、表 2 に示す特性のハニカム構造体を得た。

(実施例 11) 強化する端部長さ、即ち強化材原料に浸漬する深さを 2.5 mm として、実施例 1 と同様の方法で端部を強化して、表 2 に示す特性のハニカム構造体を得た。

(実施例 12) 強化材原料としてアルミナゾルを用い、実施例 1 と同様の方法で端部を強化して、表 2 に示す特性のハニカム構造体を得た。

(実施例 13) ハニカム構造体 B を用いて、これを実施例 1 と同様の方法で隔壁端部の強化を行い、表 2 に示す特性のハニカム構造体を得た。

実施例 7 ~ 13 で得られたハニカム構造体について上述と同様のエロージョン性評価を行い、その結果を比較例 1 の結果とともに表 2 に示した。実施例 7 ~ 13 のサンプルは、比較例 1 のサンプルに比べて何れも良好な耐エロージョン性を示した。実施例 7 は重リン酸アルミニウムを強化材原料として用いたものであるが、非常に良好な耐エロージョン性を示した。実施例 8 はジルコニウム含有水溶液を強化材原料として用いたものであるが、これも良好な耐エロージョン性を示した。実施例 9 は、比較例 1 よりは良好な耐エロージョン性を示したが、強化材として C r を用いたために、重リン酸アルミニウムを用いた実施例 7、ジルコニウム含有水溶液を用いた実施例 8 及びシリカゾルを用いた実施例 2 (表 1) よりも低い耐エロージョン性を示した。実施例 10、11 は、同様の強化材質量として、端部長さ、即ち強化長さを各々 0.5 mm、2.5 mm としたものであり、さらに同じ強化材質量で端部長さを 5 mm とした実施例 2 と比較すると、端部長

さが2.5mm、5mmである実施例11と実施例2が非常に良好な耐エロージョン性を示した。実施例12は、強化材原料としてアルミナソルを用いたものであるが、これも良好な耐エロージョン性を示した。実施例13は、ハニカム構造体Bを用いたものであり、良好な耐エロージョン性を示したが、より隔壁厚さの薄い実施例2の方が、一層効果が顕著であることを示した。

(表2)

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1
ハニカム構造体の基本特性								
隔壁厚さ(B)、 μm	51	51	51	51	51	51	51	51
セル密度、セル数/ cm^2	139.5	139.5	139.5	139.5	139.5	139.5	93	139.5
セルピッチ(C)、 mm	0.847	0.847	0.847	0.847	0.847	0.847	1.03	0.847
孔相当直径(F)、 μm	796	796	796	796	796	796	928	796
基本部分の全細孔容積、 cc/g	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
熱膨張係数 $\times 10^6$ 、 $1/{^\circ}\text{C}$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
端部の特性								
重りん酸ア ルミニウム	Cr含有水 溶液	Cr含有水 溶液	シリカゾル	シリカゾル	シリカゾル	シリカゾル	-	-
全細孔容積(D)、 cc/g	0.14	0.17	0.14	0.14	0.14	0.14	0.17	0.24
(B) $\times 0.004$	0.204	0.204	0.204	0.204	0.204	0.204	0.204	0.204
(1/(C)) $\times 0.18$	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.175	0.213
強化厚さ(△B)、 μm	10	5	10	10	10	10	12	-
(F) $\times 0.13$	103	103	103	103	103	103	121	103
強化質量、質量部	15	15	15	15	15	15	10	-
補強材成分	P,Al	Zr	Cr	Si	Si	Al	Si	-
端部長さ(G)、 mm	5	5	5	0.5	2.5	5	5	-
熱膨張係数 $\times 10^6$ 、 $1/{^\circ}\text{C}$	1.5	1.3	1.3	測定不能	1.4	3.5	1.1	0.5
エロージョン量、 cm^3	0.3	0.9	2.8	2.5	0.9	0.7	1.1	5.2

実施例12のみハニカム構造体Bを使用、他はハニカム構造体Aを使用

(実施例 1 4)

強化材原料として、シリカゾルとコージェライトセルベンの混合物を用い、実施例 1 と同様の方法で端部を強化して、表 3 に示す特性のハニカム構造体を得た。

(実施例 1 5) 強化材原料としてシリカゾルとゼオライトの混合物を用い、実施例 1 と同様の方法で端部を強化して、表 3 に示す特性のハニカム構造体を得た。

(実施例 1 6) 実施例 1 と同様の方法でハニカム構造体を成形し、所定寸法に切断した後、焼成前にハニカム構造体の片端面をシリカゾルに所定深さ浸漬させ実施例 1 と同様に所定量の端部強化を行った後、乾燥し、焼成することによって表 3 に示す特性のハニカム構造体を得た。

実施例 1 4～1 6 で得られたハニカム構造体耐エロージョン性を実施例 1 と同様に評価しその結果を比較例 1 の結果とともに表 3 に示した。

実施例 1 4、1 5 は強化材原料として混合物を用いたがこれを用いても良好な耐エロージョン特性を示した。また、実施例 1 6 では、焼成工程を 1 回とした強化方法を用いてハニカム構造体を製造したが、この方法を用いても良好な耐エロージョン性を示した。

(表3)

	実施例14	実施例15	実施例16	比較例1
ハニカム構造体の基本特性				
隔壁厚さ(B)、 μm	51	51	51	51
セル密度、セル数/ cm^2	139.5	139.5	139.5	139.5
セルピッチ(C)、mm	0.847	0.847	0.847	0.847
孔相当直径(F)、 μm	796	796	796	796
基本部分の全細孔容積、 cc/g	0.24	0.24	0.24	0.24
熱膨張係数 $\times 10^6$ 、 $1/\text{^\circ C}$	0.5	0.5	0.5	0.5
端部の特性				
強化材原料	シリカジルナコーディエライトセルベーン	シリカジル+ゼオライト	シリカジル	-
全細孔容積(D)、 cc/g	0.15	0.15	0.20	0.24
(B) $\times 0.004$	0.0204	0.0204	0.0204	0.0204
(1/(C)) $\times 0.18$	0.0213	0.0213	0.0213	0.0213
強化厚さ(△B)、 μm	13	15	13	-
(F) $\times 0.13$	103	103	103	103
強化質量、質量部	15	15	15	-
補強材成分	Si、Mg、Al	Si、Al	Si	-
端部長さ(G)、mm	5	5	5	-
熱膨張係数 $\times 10^6$ 、 $1/\text{^\circ C}$	1.2	1.2	1.2	0.5
エロージョン量、 cm^3	1.0	2.7	2.2	5.2

ハニカム構造体Aを使用

(実施例17) ハニカム構造体Cを用い、実施例1と同様の方法で端部を強化して、表4に示す特性のハニカム構造体を得た。

(実施例18) 強化厚さ (ΔB) を $1 \mu\text{m}$ とし、強化質量を4質量部とした以外は、実施例17と同様に端部を強化して表4に示すハニカム構造体を得た。

(比較例2) 端部の全細孔容積 (D) を 0.17 c.c./g とし、強化質量を4質量部とした以外は実施例17と同様に端部を強化して表4に示す特性のハニカム構造体を得た。

実施例17は、本発明の第1及び第2の側面の範囲にはいるものであるが、非常に良好な耐エロージョン性を示した。実施例18は、本発明の第1の側面の範囲に入るが第2の側面の範囲には入らないものであり、実施例17のハニカム構造体よりは若干劣るが良好な耐エロージョン性を示した。比較例2は、本発明の第1の側面の範囲にも第2の側面の範囲にも入らないものであり、実施例17と同量の強化質量であるにもかかわらず大きなエロージョン性を示し、劣った耐エロージョン性はを示した。なお、比較例2は、シリカゾルを強化材として使用しており、本製造方法の発明の範囲に入るものであって、容易に強化できた点で本製造方法の発明の効果は得られているが、本発明の第1及び第2の側面の効果の比較を容易にするために比較例として示した。

(表4)

	実施例17	実施例18	比較例2
ハニカム構造体の基本特性			
隔壁厚さ(B)、 μm	102	102	102
セル密度、セル数/ cm^2	54.3	54.3	54.3
セルピッチ(C)、mm	1.37	1.37	1.37
孔相当直径(F)、 μm	1270	1270	1270
基本部分の全細孔容積、 cc/g	0.24	0.24	0.24
熱膨張係数 $\times 10^6$ 、 $1/\text{ }^{\circ}\text{C}$	0.5	0.5	0.5
端部の特性			
強化材原料	シリカジル	シリカジル	シリカジル
全細孔容積(D)、 cc/g	0.1	0.1	0.17
(B) $\times 0.004$	0.408	0.408	0.408
(1/(C)) $\times 0.18$	0.131	0.131	0.131
強化厚さ(△B)、 μm	10	1	10
(F) $\times 0.13$	165	165	165
強化質量、質量部	10	4	4
補強材成分	Si	Si	Si
端部長さ(G)、mm	5	5	5
熱膨張係数 $\times 10^6$ 、 $1/\text{ }^{\circ}\text{C}$	1.4	1.2	1.0
ハニカム構造体Cを使用			
エーロジション量、 cm^3	0.5	0.7	4.5

(実施例19) 実施例1～6と同様の方法で、隔壁端部の強化厚さ(△B)が $30\text{ }\mu\text{m}$ であり、表5に示す特性を有するハニカム構造体を得た。

(実施例20) 実施例1～6と同様の方法で、隔壁端部の強化厚さ(△B)が $110\text{ }\mu\text{m}$ であり、表5に示す特性を有するハニカム構造体を得た。

上記実施例19、20で得られたサンプルの耐エロージョン性を測定するとともに、実施例19、20及び実施例2、5で得られたサンプルの圧力損失をプロア一吸込み式圧力損失測定装置を用いて、ハニカム構造体の端面全体にガスを通して、常温で測定した。結果を表5に示す。いずれのサンプルも耐エロージョン性

は良好であったが、実施例19、5及び20で得られたサンプルは、強化質量が増大するに伴い、補強厚さが増加したため、実施例2に比較して圧力損失が増大する傾向を示した。更に、実施例20で得られたサンプルは、強化厚さ(ΔB)自体が増大したため、最も大きな圧力損失を示した。

(表5)

	実施例2	実施例19	実施例5	実施例20
ハニカム構造体の基本特性				
隔壁厚さ(B)、 μm	51	51	51	51
セル密度、セル数/ cm^2	139.5	139.5	139.5	139.5
セルピッチ(C)、 μm	0.847	0.847	0.847	0.847
孔相当直径(F)、 μm	796	796	796	796
基本部分の全細孔容積、 cc/g	0.24	0.24	0.24	0.24
熱膨張係数 $\times 10^6$ 、 $1/{^\circ}\text{C}$	0.5	0.5	0.5	0.5
端部の特性				
強化材原料	シリカジル	シリカジル	シリカジル	シリカジル
全細孔容積(D)、 cc/g	0.14	0.14	0.14	0.14
(B) $\times 0.004$	0.204	0.204	0.204	0.204
(1/(C)) $\times 0.18$	0.213	0.213	0.213	0.213
強化厚さ(ΔB)、 μm	10	30	60	110
(F) $\times 0.13$	103	103	103	103
強化質量、質量部	15	35	50	80
補強材成分	Si	Si	Si	Si
端部長さ(G)、 mm	5	5	5	5
熱膨張係数 $\times 10^6$ 、 $1/{^\circ}\text{C}$	1.4	1.9	2.2	3.1
エロージョン量、 cm^3				
圧力損失(kPa)	0.4	0.8	0.8	0.6
流量:3(Nm^3/min)	0.6	0.7	0.8	1.1
流量:5(Nm^3/min)	1.2	1.3	1.6	2.2
流量:7(Nm^3/min)	1.9	2.2	2.6	3.5
流量:9(Nm^3/min)	2.7	3.1	3.7	5.0

産業上の利用可能性

以上説明してきたように本発明によるハニカム構造体は、端部が所定の範囲で強化されているため、良好で実用的な耐エロージョン性を示した。また、本発明の製造方法で製造されたハニカム構造体は端部が良好に強化され良好で実用的な耐エロージョン性を示した。従って、本発明のハニカム構造体は、フィルター、触媒担体など、特に自動車エンジン等の内燃機関の排ガス浄化装置における触媒担体、ディーゼルエンジンの排ガス浄化用フィルター等として好適に用いることができる。

請求の範囲

1. 多孔質の隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、前記隔壁の端部における全細孔容積 (D) cc/g が、前記隔壁のその他の部分における全細孔容積よりも小さく、かつ、前記隔壁端部における全細孔容積 (D) cc/g と、前記隔壁のその他の部分における隔壁厚さ (B) μm 及びセルピッチ (C) mm との関係が、

$$\text{全細孔容積 (D)} \leq \text{隔壁厚さ (B)} \times 0.004$$

であって、かつ、

$$\text{全細孔容積 (D)} \leq (1/\text{セルピッチ (C)}) \times 0.18$$

であることを特徴とするハニカム構造体。

2. 多孔質の隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、前記隔壁の端部が強化材により強化されており、かつ前記強化材が、強化部における強化前のハニカム構造体 100 質量部に対して 5 ~ 25 質量部含まれていることを特徴とするハニカム構造体。

3. 多孔質の隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、前記隔壁の端部におけるリン (P) 及び / 又はジルコニア (Zr) の含有率が前記隔壁のその他の部分における前記含有率よりも大きいことを特徴とするハニカム構造体。

4. 隔壁の端部におけるリン (P) 、ジルコニア (Zr) 、ケイ素 (Si) 、アルミニウム (Al) 及びチタン (Ti) の中から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素の含有率が前記隔壁のその他の部分における前記含有率よりも大きいことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のハニカム構造体。

5. 隔壁の端部における隔壁厚さと前記隔壁のその他の部分における隔壁厚さの差 (ΔB) μm と、前記隔壁のその他の部分における流通孔の孔相当直径 (F) μm との関係が、

$$\Delta B \leq \text{流通孔の孔相当直径 (F)} \times 0.13$$

であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載のハニカム構造体。

6. 隔壁の端部が隔壁最先端から 30 mm 以内の部分であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載のハニカム構造体。

7. 隔壁端部の軸方向長さ (G) mmと前記隔壁のその他の部分における隔壁厚さ (B) μm 及びセルピッチ (C) mmとの関係が

$$\text{隔壁端部の軸方向長さ (G)} \geq (1/\text{隔壁厚さ (B)}) \times 50$$

であって、かつ、

$$\text{隔壁端部の軸方向長さ (G)} \geq \text{セルピッチ (C)} \times 1.0$$

であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載のハニカム構造体。

8. 隔壁の端部における熱膨張係数が $4 \times 10^{-6}/\text{^\circ C}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項に記載のハニカム構造体。

9. 隔壁の端部における熱膨張係数の、隔壁のその他の部分における熱膨張係数に対する比が 8 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 の何れか 1 項に記載のハニカム構造体。

10. ハニカム構造体が、コーチェライト、アルミナ、チタニア、アルミニウムチタネート、ゼオライト、ジルコニア、磷酸ジルコニル、炭化珪素及び窒化珪素からなる群から選ばれる 1 又は 2 以上の材料からなることを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れか 1 項に記載のハニカム構造体。

11. ハニカム構造体の単位断面積 (1 cm^2) 当たりの流通孔の数 (H) が、187 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 の何れか 1 項に記載のハニカム構造体。

12. 多孔質の隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有し、前記隔壁の端部が強化されてなるハニカム構造体の製造方法であって、ハニカム構造体の隔壁端部にリン酸、重リン酸アルミニウム、ジルコニアゾル、シリカゾル、シリカとアルカリ金属の複合酸化物、アルミナゾル及びチタニアゾルの中から選ばれた 1 種又は 2 種以上の強化材原料を付着させた後、焼成する工程を含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

13. 多孔質の隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有する請求項 1 乃至 11 の何れか 1 項に記載のハニカム構造体の製造方法であって、リン酸、重リン酸アルミニウム、ジルコニアゾル、シリカゾル、シリカとアルカリ金属の複合酸化物、アルミナゾル、チタニアゾル、コーチェライトセルベン、タルク、アルミナ及びカオリンの中から選ばれた 1 種又は 2 種以上の強化材原料を

付着させた後、焼成する工程を含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法

14. ハニカム構造体を成形する工程とハニカム構造体を焼成する工程との間に強化材原料を付着させる工程を含むことを特徴とする請求項12又は13に記載のハニカム構造体の製造方法。

15. ハニカム構造体を成形する工程の後、第1の焼成を行い、その後強化材原料を前記ハニカム構造体に付着させる工程を行い、その後第2の焼成を行うことを特徴とする請求項12又は13に記載のハニカム構造体の製造方法。

1/4

図1(a)

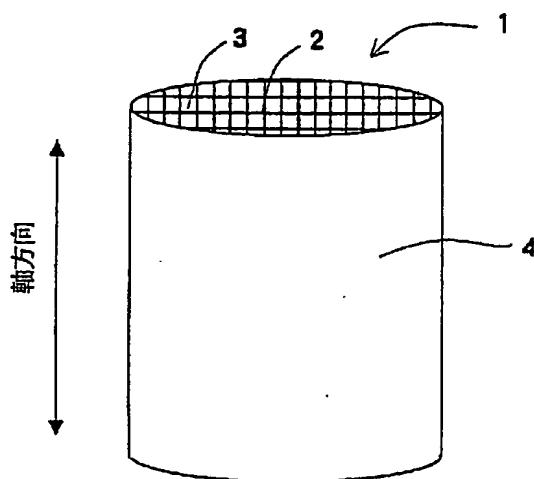


図1(b)

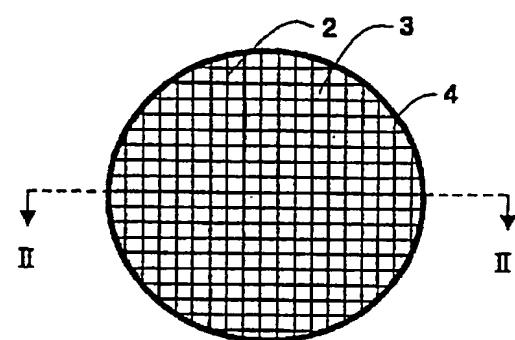


図2(a)

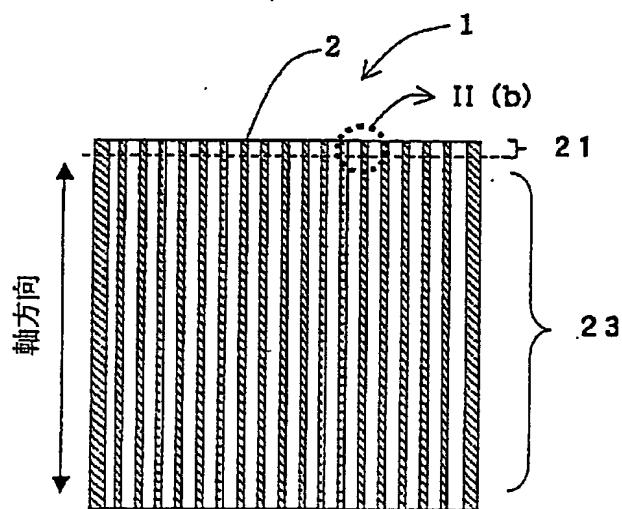
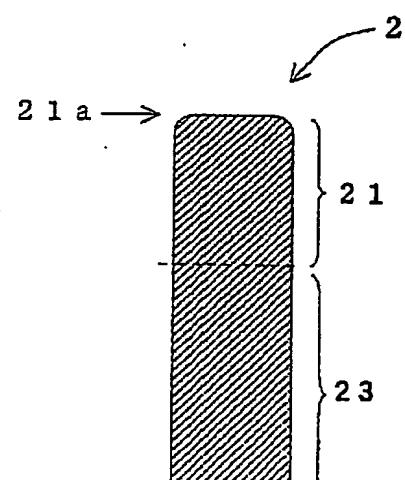


図2(b)



2/4

図3

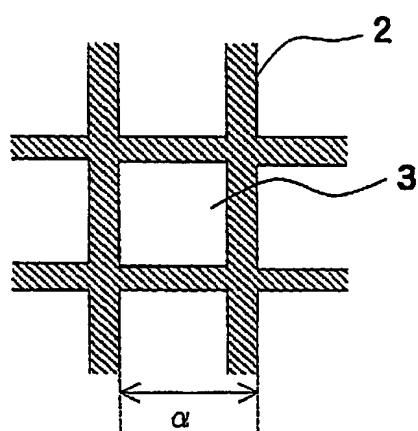
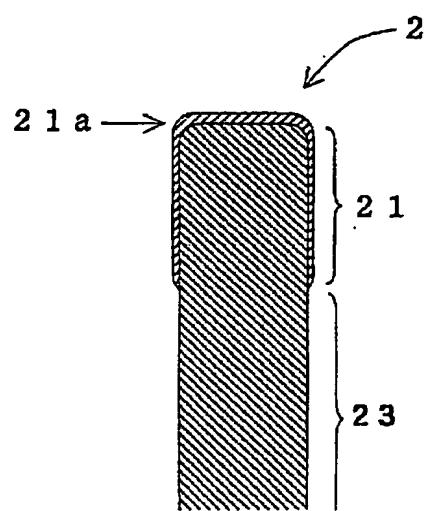
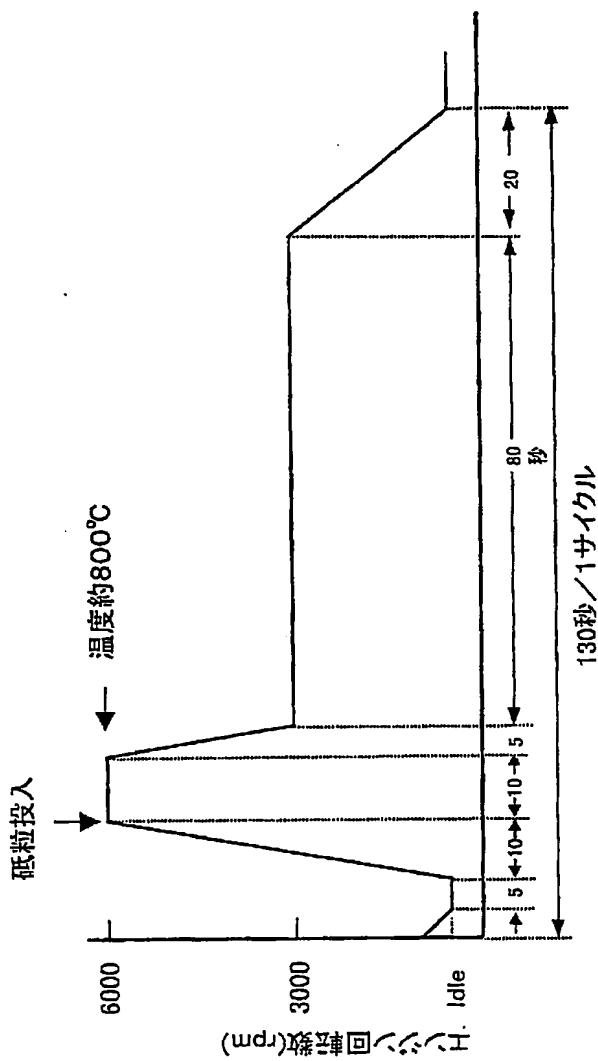


図4

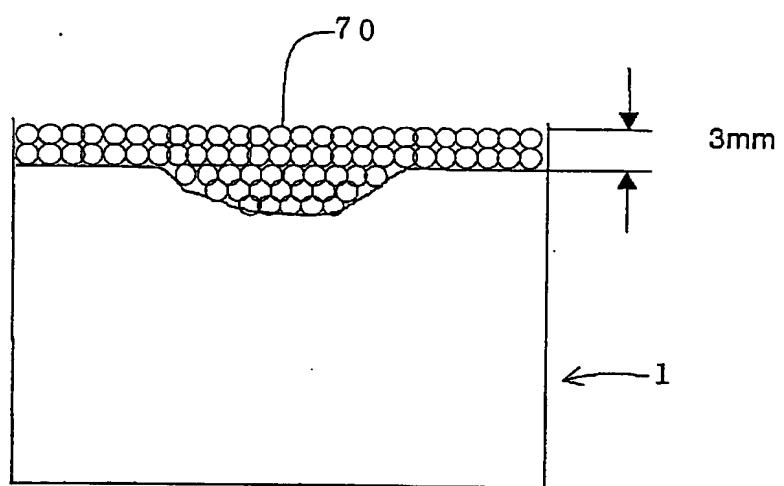


15



4/4

図6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C04B38/00, C04B41/85, B28B11/04, B01D39/20, B01J35/04,
F01N3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C04B38/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-121085 A (NGK Insulators, Ltd.), 23 April, 2002 (23.04.02), Page 2, column 1, line 1 to page 3, column 3, line 18 (Family: none)	1-15
A	JP 2000-51710 A (Denso Corp.), 22 February, 2000 (22.02.00), Page 2, column 1, line 1 to column 2, line 7 (Family: none)	1-15
A	JP 2001-226173 A (Denso Corp.), 21 August, 2001 (21.08.01), Page 2, column 1, lines 1 to 46 (Family: none)	1-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 25 October, 2002 (25.10.02)	Date of mailing of the international search report 12 November, 2002 (12.11.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09546

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-199777 A (NGK Insulators, Ltd.), 24 July, 2001 (24.07.01), Page 2, column 1, line 1 to column 2, line 18 (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C1. 7 C04B38/00, C04B41/85,
 B28B11/04, B01D39/20,
 B01J35/04, F01N3/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C1. 7 C04B38/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-121085 A (日本碍子株式会社) 200 2. 04. 23 第2頁, 第1欄, 第1行~第3頁, 第3欄, 第18 行 (ファミリーなし)	1~15
A	JP 2000-51710 A (株式会社デンソー) 2000. 02. 22 第2頁, 第1欄, 第1行~第2欄, 第7行 (ファミリー なし)	1~15
A	JP 2001-226173 A (株式会社デンソー) 200 1. 08. 21 第2頁, 第1欄, 第1行~第46行 (ファミリーな し)	1~15
A	JP 2001-199777 A (日本碍子株式会社) 200	1~15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上
の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25. 10. 02	国際調査報告の発送日 12.11.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 板谷一弘 4T 8821 電話番号 03-3581-1101 内線 6782

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
	1. 07. 24 第2頁, 第1欄, 第1行~第2欄, 第18行 (ファ ミリーなし)	